

О.Н. БЛИЗНЮК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N_2O АММИАКОМ

Визначені фізико-хімічні властивості розробленого оксидного каталізатору Fe-Co-Cr-Mg-O відновлення оксидів азоту у викидних газах азотно-кислотних виробництв, що показало високий ступінь очищення від N_2O , на рівні 95,0 – 95,5 %. Встановлений зв'язок між складом, структурою, морфологією поверхні і функціональними характеристиками розробленого каталізатора.

Определены физико-химические свойства разработанного оксидного катализатора Fe-Co-Cr-Mg-O восстановления оксидов азота в выхлопных газах азотно-кислотных производств, показавшего высокую степень очистки от N_2O , на уровне 95,0 – 95,5 %. Установлена связь между составом, структурой, морфологией поверхности и функциональными характеристиками разработанного катализатора.

Physicochemical properties of the proposed oxide catalyst Fe-Co-Cr-Mg-O for nitrogen oxides reduction with high degree of cleaning from N_2O (\approx 95,0 – 95,5 %) in exhaust gases of nitric acid production were obtained. Relationship between the composition, structure, morphology of surface and functional characteristics of the proposed oxide catalyst was determined.

Антропогенный рост концентрации в атмосфере парниковых газов приводит к повышению приземной температуры и изменению климата. Закись азота (N_2O) является третьим по значимости парниковым газом Киотского протокола. Крупные азотнокислотные установки во всем мире – это главный источник закиси азота в химической промышленности (около 400 тыс. тонн N_2O /год). Оксид азота (I) образуется в производстве HNO_3 как побочный продукт при окислении аммиака, как на платиноидных, так и на оксидных катализаторах, а также в реакторе селективной очистки. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования N_2O по всей технологической линии производства HNO_3 от контактного аппарата и до выбросов в атмосферу [1 – 3].

Исследования процесса низкотемпературного селективного восстановления N_2O в выхлопных газах аммиаком на девяти оксидных катализаторах

показали, что самыми активными являются оксиды Fe, Co, Cr, Mg. Изучены двух- и трехкомпонентные системы на их основе. Разработан и испытан в лабораторных условиях оксидный катализатор Fe-Co-Cr-Mg-O, показавший высокую степень очистки от N_2O , на уровне 95,0 – 95,5 % [4, 5].

Определение параметров кристаллической решетки проводилось на основе порошковых дифрактограмм для кристаллов различных сингоний методом наименьших квадратов с применением программы расчета межатомных расстояний и теоретических рентгенограмм для известных кристаллических структур. Уточнение моделей кристаллической структуры (координат атомов, заселенности позиций, изоморфных замещений, тепловых параметров) проводилось по интегральным интенсивностям дифракционных пиков и методом Ритвельда.

Рентгенофазовый анализ образцов Fe-Co-O проводился при помощи камеры Гинье и дифрактометра ДРОН-3М. Обнаружены нестехиометрическая шпинель $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, имеющая структуру обращенной шпинели, с избытком оксида железа и недостатком кобальта, где часть Co^{2+} замещена на Fe^{2+} , а также стехиометрический феррит $CoFe_2O_4$. Структура феррошпинели, которой является кобальтовый феррит, представляет собой плотную кубическую гранецентрированную упаковку ионов кислорода с замещением ионами железа и кобальта 1/8 всех тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот. Решётка шпинели состоит из двух подрешёток: одна подрешётка образована ионами кобальта в тетраэдрических пустотах; вторая – в октаэдрических пустотах. Элементарная ячейка состоит из 8 октантов (4 каждого типа подрешётки) с рёбрами, равными половине параметра ячейки, содержащими по одной структурной единице типа $CoFe_2O_4$.

Рентгенограмма (рис. 1 (а)) показала, что образцы, прокаленные при 650 °С, представляют собой гематит (~ 75 – 80 %) с примесью шпинели (~ 20 %) и незначительной примесью оксида кобальта. Причём пики шпинели для всех образцов серии совпали друг с другом и со штрихдиаграммой $CoFe_2O_4$, что означает, что незначительное количество полученной шпинели является стехиометрической, т.е. максимально насыщенной по кобальту.

Анализ серии образцов, прокаленных при 900 °С, показал увеличение процентного содержания шпинели (~ до 40 ÷ 60 % у различных образцов) и наличие дефектной шпинели с примесью гематита (рис. 1(б)). Смещение относительно рентгенограммы $CoFe_2O_4$ свидетельствует о нестехиометричности состава, причём смещение показало значительный недостаток кобальта.

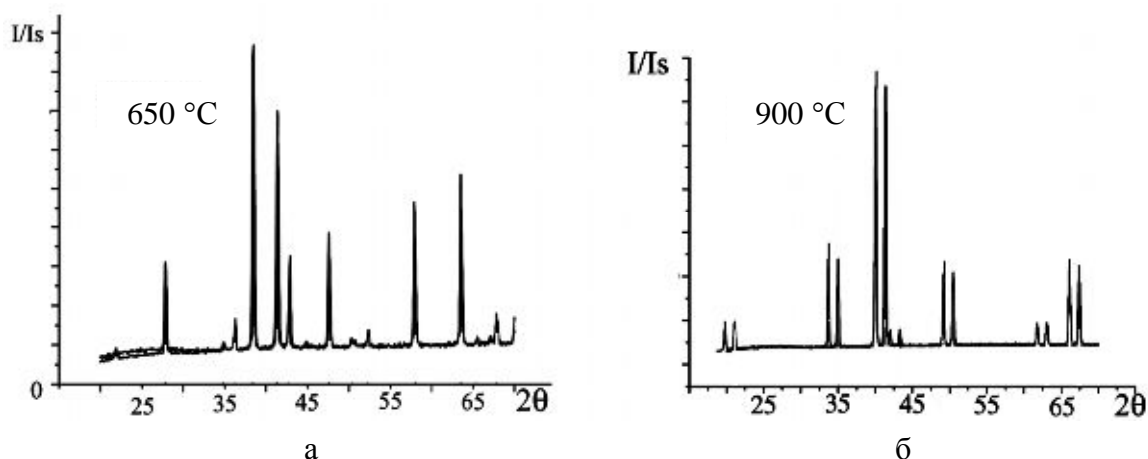


Рис. 1. Рентгенограмма образцов Fe-Co-Cr-O, прокаленных при температуре:
а) $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 , Cr_2O_3) и б) $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$).

В образцах Fe-Co-Cr-Mg-O, кроме нестехиометрической шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, обнаружены фазы MgO , $(\text{MgO})_{0,9}(\text{FeO})_{0,1}$, CoO , $(\text{MgO})_{0,3}(\text{FeO})_{0,7}$; $(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})(\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{1,3})\text{O}_4$ (1 – 5 на рис. 2).

В образцах Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора обнаружены еще нормальные хромошпинели FeCr_2O_4 (параметр кристаллической решетки, 0,8381 нм) и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (параметр кристаллической решетки, 0,8307 нм).

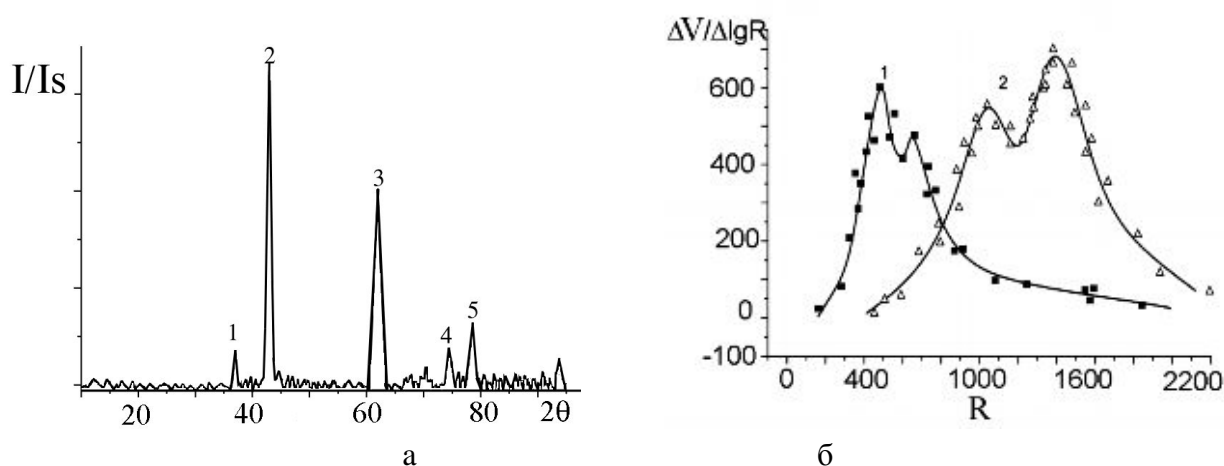


Рис. 2. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O:
а) рентгенограмма образца, прокаленного при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$;
б) распределение объема пор по радиусам.

Подготовленный к таблетированию порошок оксидного катализатора имеет рыхлое строение и склонен к небольшому комкованию. Основная масса имеет квази-аморфную структуру, меньшей части (30 ÷ 35 %) характерна

анизотропия свойств. После добавления Cr_2O_3 и MgO , таблетирования, формования и прокаливания структура катализатора изменяется. Наблюдается значительное увеличение количества гематита Fe_2O_3 до $30 \div 35 \%$ с характерной рубиново-красной окраской. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O до эксплуатации имеет следующий состав: гидрогематит, содержащий до 8% H_2O , в количестве до $45 \div 50 \%$; кристаллический гематит $30 \div 35 \%$; вюстит, обладающий магнитными свойствами, до $5 \div 8 \%$. Часть Fe_2O_3 замещается Cr_2O_3 с образованием хромитовых частиц $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, для которых характерна кубическая сингония (форма элементарной ячейки – куб, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). При добавлении MgO уменьшается количество кристаллического гематита с образованием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, для которого также характерна кубическая сингония. Рентгенографические исследования показывают, что во время работы Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора в условиях селективного восстановления N_2O аммиаком происходит агрегация частиц с уменьшением удельной поверхности. В процессе работы катализатора Fe_2O_3 частично восстанавливается до FeO , часть Fe_2O_3 замещается Cr_2O_3 с образованием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, аналогичного природному хромиту. При введении в состав катализатора MgO часть Fe_2O_3 замещается MgO с образованием соединений $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 . Учитывая то, что все виды шпинелей кристаллизуются с образованием кубической сингонии и близость ионных радиусов Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$), Cr^{3+} ($0,55 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($0,65 \text{ \AA}$), можно сделать вывод, что при температуре $450\text{--}800^\circ\text{C}$ в условиях прокаливания создаются условия для синтеза хромитов и соединений магния с оксидом железа и хрома.

Полученные электронно-микроскопические снимки Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора позволяют сделать следующие выводы относительно изменения структуры в процессе его работы в условиях селективного восстановления N_2O аммиаком. Свежий катализатор состоит как из частиц овальной формы с размером частиц $(1 \div 5) \cdot 10^3 \text{ \AA}$, так и из комплектов частиц игольчатого типа. В процессе работы катализатора происходит изменение его структуры. Наблюдающиеся в свежем катализаторе комплекты частиц игольчатой структуры исчезают, частицы овальной формы сохраняются. В процессе работы катализатор становится однородным.

Удельная поверхность и общий объем пор, общая дисперсность образцов уменьшается в результате фазовых превращений в каталитической сис-

теме в процессе работы в условиях реакции. В таблице представлены некоторые характеристики исследуемого катализатора, работавшего в укрупненной лабораторной установке.

Таблица

Характеристики Fe-Cr-Co-Mg-O катализатора
до и после работы в реакторе селективной очистки

Показатель	$S_{уд},$ $м^2/г$	Удельный вес, г/г		Объем пор, $V_p,$ $мм^3/г$	$d_{каж}/d_{ист}$	Распределение объема пор, $мм^3/г$, по радиусам, нм,			
		$d_{ист}$	$d_{каж}$			< 15	15 ÷ 50	50 ÷ 100	> 100
до	38,8	4,96	2,95	385,0	59,4	9,9	158,9	131,0	86,2
после	32,8	5,55	3,15	312,0	56,7	–	151,5	128,5	32,5

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ (BET – Brunauer, Emmett, Teller). Данные электронной микроскопии, ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате работы катализатора происходит изменение его фазового состава за счет рекристаллизации частиц. В результате этого процесса происходит уменьшение поверхности работавшего катализатора по сравнению со свежим катализатором.

Истинный удельный вес определяли пикнометрическим методом, в качестве пикнометрической жидкости использовался бензол. Кажущийся удельный вес определяли методом вдавливания ртути в поры катализатора под атмосферным давлением. Общую пористость определяли по истинному и кажущемуся весу. Распределение объема пор по эффективным радиусам определяли в области микропор по низкотемпературной адсорбции с помощью уравнения Кельвина, а макропоры измерены ртутным поромером.

Данные, приведенные в таблице и на рис. 2 (б), позволяют сделать вывод, что общий объем катализатора в процессе его работы уменьшается – от 385,0 до 312,0 $мм^3/г$. Такое уменьшение удельной поверхности связано как с полным уничтожением пор размером до 250 Å, так и перераспределением наиболее вероятных размеров в сторону более крупных пор (> 1000 Å).

Максимальное количество пор свежего катализатора имеет радиус ~ 500 Å, в процессе работы эта величина возрастает до 1000 Å. Удельная поверхность и общий объем пор работавшего катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O меньше свежеприготовленного в связи с изменением фазового состава катализатора. ИК-спектры поглощения были получены на инфракрасном спек-

трофотометре ИК-20 в интервале частот $400 - 800 \text{ см}^{-1}$. Образцы для исследования растирались в агатовой ступке и наносились на пластину из KBr.

Полученные ИК-спектры поглощения представлены на рис. 3, б.

Свежий катализатор имеет полосы 450 , 525 и 640 см^{-1} . Если исходить из модели линейной цепочки [6], то спектры ИК-полос можно отнести к колебанию катионов в тетраэдрической подрешетке.

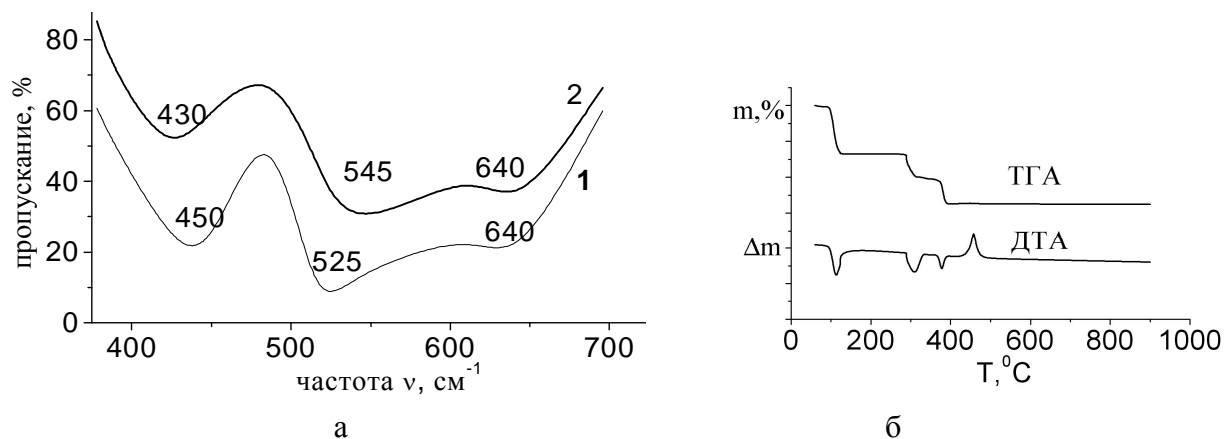


Рис. 3. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O:

- а) ИК-спектры поглощения образцов: 1 – до работы; 2 – после работы;
б) кривые ДТА и ТГА.

Полоса поглощения смещается и соответствует колебаниям решетки, в которой атом кислорода окружен одним тетра- и тремя октаэдрами. После работы катализатора полосы поглощения смещаются – 450 см^{-1} до 430 см^{-1} , 525 см^{-1} до 545 см^{-1} , а положение полосы в области 640 см^{-1} практически не изменяется. Такое смещение максимумов полос поглощения катализатора свидетельствует о качественном изменении состава катализатора в процессе его работы при $150 - 450 ^{\circ}\text{C}$.

Проведенный комплексный термический анализ (ТА), т.е. измерение физических или химических свойств материалов в зависимости от температуры, позволил определить активность катализатора до и после работы, наличие или отсутствие фазовых превращений, скорость и равномерность процессов, изменение кристаллической модификации.

Для исследования образцов катализаторов нами применялись термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Результаты термического анализа катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O приведены на рис. 3 б.

Для комплексного термического анализа применялся дериватограф сис-

темы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, позволивший вместе с термическими кривыми регистрировать как кривую потери веса, так и кривую потери веса в зависимости от времени. Применение комбинации методов ДТА и ТГА более эффективно, поскольку позволило на кривых ДТА выделить тепловые эффекты, которые отвечают процессам, проходящим с изменением массы, и эффекты, соответствующие процессам, идущим без изменения массы. Скорость нагревания составляла 5 град/мин, так как при меньших скоростях чувствительность метода ухудшается. Размеры образцов для исследования – несколько мг, для предотвращения температурного градиента в образце, что могло привести к уменьшению чувствительности и точности эксперимента.

Потеря массы образца, по данным ТГА (и соответствующий эндотермический эффект на кривой ДТА), происходит в интервале 100 – 500 °С.

Катализатор при нагревании до 200 °С теряет 5 % физически связанной воды с минимумом эндотермического эффекта при 120 °С, далее следует два эндотермических (~ 300 °С и ~ 375 °С) и один экзотермический эффект (~ 460 °С). Эндотермический эффект с минимумом ~300 °С вызван разложением α -формы катализатора, которая могла образовываться как в процессе приготовления катализатора, так и обезвоживания во время нагревания. При температуре выше 300 °С появляются два эффекта (эндотермический при ~375 °С и экзотермический при ~ 460 °С), которые связаны с изменением фазового состава катализатора.

Таким образом, определены физико-химические свойства разработанного катализатора, связь между составом, структурой, морфологией поверхности и их функциональными характеристиками.

Установлено, что удельная поверхность и общий объем работавшего катализатора Fe-Cr-Co-Mg-O меньше свежеприготовленного в связи с изменением фазового состава катализатора.

Полученные экспериментальные данные позволили разработать технологию оксидного катализатора сотовой структуры для восстановления оксидов азота ($N_2O + NO$) аммиаком.

Список литературы: 1. *Pérez-Ramírez J.* Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today? / [J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 44, № 2. – P. 117 – 151. 2. *Lick I.D.* The catalytic activity of Co/ZrO₂ for NO reduction with propane in O₂ presence / [I.D. Lick, A. Carrascull, M. Ponzi, E.N. Ponzi] // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 89, № 3 – 4. – P. 179 – 184. 3. *Kondratenko E.V.* Mechanism and kinetics of direct N_2O decomposition over Fe – MF1 zeolites with different iron speciation from temporal

analysis of products / E.V. Kondratenko, J. Perez-Ramirez // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, № 45. – P. 22586 –22595. **4.** Близнюк О.Н. Эмиссия N_2O в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 65 – 68. **5.** Близнюк О.М. Зниження виходу нітроген (I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку / [О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковичин та інші.] // Вісник НТУ "ХПІ". – 2010. – Вип. 13. – С. 8 – 12. **6.** Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.03.11

УДК 543.426, 544.542

А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук, проф., НТУ "ХПИ",
О.Н. БЛИЗНЮК, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
Н.Ю. МАСАЛИТИНА, аспирант, НТУ "ХПИ"

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ

Стаття присвячена розробці методу визначення кінетичних параметрів радіаційних дефектів за допомогою термоактиваційних методик. Проведений аналіз кривих виходу термостимульованих процесів в твердому аргоні та одержані значення характеристичних кінетичних параметрів електронних пасток, що добре узгоджуються з параметрами пасток аналогічних зразків.

Статья посвящена разработке метода определения кинетических параметров радиационных дефектов с помощью термоактивационных методик. Проведенный анализ кривых выхода термостимулированных процессов в твердом аргоне и полученные значения характеристических кинетических параметров электронных ловушек, которые хорошо согласуются с параметрами ловушек аналогичных образцов.

The method of determination of kinetic parameters of radiation defects using the thermoactivated techniques is considered in this article. The yield curves analysis of thermostimulated processes in solid argon has been made and characteristic kinetic parameters of electron traps was obtained, which is in agreement with such parameters of similar samples.